

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. Dezember 2001 (13.12.2001)

PCT

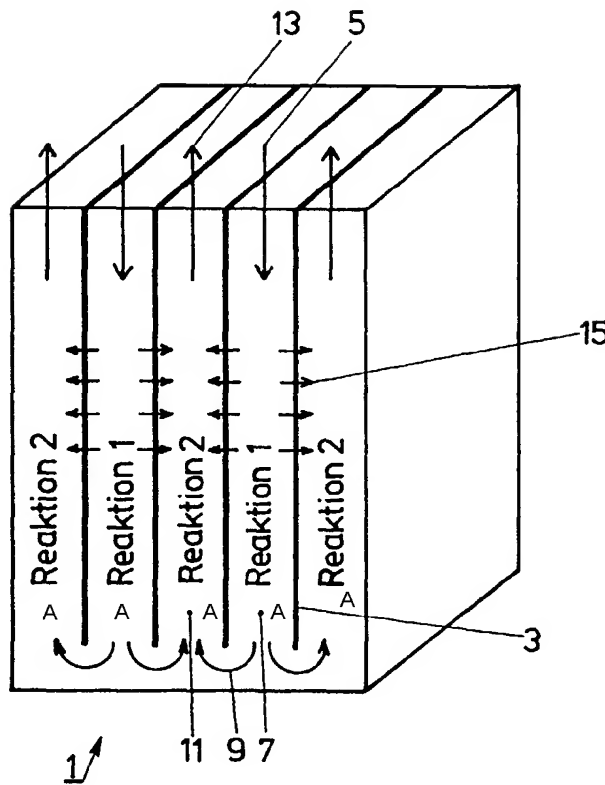
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/94005 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01J 19/24**, C01B 3/32, 3/38, B01J 12/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH01/00348
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
6. Juni 2001 (06.06.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
1124/00 8. Juni 2000 (08.06.2000) CH
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **PAUL SCHERRER INSTITUT** [CH/CH]; CH-5232 Villigen PSI (CH).
- (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GEISSLER, Konrad** [DE/CH]; Steigstrasse 4, CH-5313 Klingnau (CH). **SCHILDHAUER, Tilman** [DE/CH]; Untere Hofstatt 25, CH-5200 Brugg (CH).
- (74) Anwalt: **IRNIGER, Ernst**; Troesch Scheidegger Werner AG, Schwäntenmos 14, CH-8126 Zumikon (CH).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CATALYTIC PLATE REACTOR WITH INTERNAL HEAT RECOVERY

(54) Bezeichnung: KATALYTISCHER PLATTENREAKTOR MIT INTERNER WÄRMEREKUPARATION



A...REACTION

(57) Abstract: A method for carrying out at least one exothermic and at least one endothermic reaction in one and the same reactor housing is disclosed. According to the invention, the at least one endothermic and the at least one exothermic reaction are carried out in the same fluid stream, at least partially physically separated, whereby the fluid stream flows along a plate-like wall (3), coated at least partially on both sides with a catalytic layer and the conversions occur thereon, at least to a partial degree. The fluid is turned around at one end of the wall (9) and the conversion continued along the back face of the wall. The sign of the sum of the heat produced by the reactions occurring on the front face of the wall is opposite to the sign of the sum of the heat produced by the reactions occurring on the rear face.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Durchführung mindestens einer exothermen und mindestens einer endothermen Reaktion in ein und demselben Reaktorgehäuse. Dabei wird vorgeschlagen, dass die mindestens eine endotherme und die mindestens eine exotherme Reaktion im selben Fluidstrom wenigstens partiell örtlich getrennt erfolgt, wobei der Fluidstrom entlang einer beidseitig wenigstens partiell katalytisch beschichteten plattenartigen Wandung (3) geführt und daran wenigstens teilweise umgesetzt wird. Dabei wird das Fluid an einem Ende der Wandung (9) umgelenkt und entlang der Rückseite der Wandung weiter umgesetzt. Dabei ist das Vorzeichen der Summe der Wärmetönung der auf der Vorderseite der Wandung ablaufenden Reaktionen dem Vorzeichen der Summe der Wärmetönung der auf der Rückseite ablaufenden Reaktionen entgegengesetzt.



WO 01/94005 A1



CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

**(84) Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

- 1 -

**Katalytischer Plattenreaktor mit interner Wärmerückgewinnung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung mindestens einer exothermen und mindestens einer endothermen Reaktion gemäss dem Oberbegriff nach Anspruch 1 sowie einen katalytischen Plattenreaktor für die Durchführung des Verfahrens.

Die thermische Kontrolle, insbesondere von heterogen katalysierten chemischen Prozessen, ist ein wichtiger Faktor für die Optimierung der Reaktionsführung. In konventionellen Festbettreaktionen, z.B. verursachen diese Reaktionen oft ein unausgeglichenes Temperaturprofil, d.h. es können beispielsweise unerwünschte Temperaturspitzen auftreten bzw. örtlich kann die Reaktion aufgrund zu tiefer Temperaturen zum Stillstand gebracht werden bzw. sogenannte einfrieren. Bekanntlich erfolgt durch Wahl eines spezifischen Katalysators auch eine Beeinflussung der Selektivität der Reaktionen, wobei die Selektivität oftmals temperaturabhängig ist. Mit anderen Worten wird durch ein unausgeglichenes Temperaturprofil die Selektivität gestört. Auch kann ein Katalysator bei zu hohen Temperaturen instabil bzw. geschädigt werden. Schlussendlich zu erwähnen ist auch das sogenannte "Durchgehen von Reaktionen" (Run away), d.h. eine rasante Entwicklung der Reaktionsgeschwindigkeit bei unkontrollierter Erhöhung des Temperaturniveaus.

Aus diesem Grunde schlägt beispielsweise die EP-0 885 653 einen kompakten Festbettreaktor für katalytische Reaktionen vor mit integriertem Wärmeaustausch. Dabei sind in einem Reaktor zwei durch eine Wandung getrennte Fluidwege vorgesehen, insbesondere für ein exotherm reagierendes Fluid und ein endotherm reagierendes Fluid, wobei die exotherme Reaktion den Wärmebedarf der endothermen Reaktion liefert.

- 2 -

Im US-Patent 3 860 535 wird die Kombination einer Oxidations- und einer Reduktionsreaktion im selben Reaktor beschrieben, wobei die in der einen Reaktion entstehende Wärme für die Konditionierung der anderen Reaktion verwendet wird. Im speziellen wird die katalytische Reinigung von Abgasen beschrieben, wobei im ersten Durchgang durch den Reaktor NO<sub>x</sub>-Bestandteile reduziert und in einem im Gegenstrom getrennt geführten zweiten Durchgang Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid oxidiert werden.

Aehnlich wird in der EP 0 967 005 ein Wasserdampf-reformierungsreaktor beschrieben, bei welchem in ein und demselben Reaktor eine Oxidationsstufe zur Durchführung der katalytischen Oxidationsreaktion mit der nachgeschalteten Reformierstufe zur Durchführung der Wasserdampf-Reformierungsreaktion wärmetechnisch gekoppelt wird, indem die beiden Reaktionen durch eine wärmeleitende Trennwand voneinander getrennt sind. Die Durchführung der Reaktionen erfolgt mittels herkömmlicher Oxidationskatalysatoren bzw. Reformierungskatalysatoren, welche in Form einer Pelletschüttung bzw. eines konventionellen Festbettes angeordnet sind. Dadurch ergeben sich die eingangs erwähnten Nachteile, indem die Wärmekoppelung der beiden Reaktionsräume nur sehr beschränkt stattfinden kann.

In der Literatur wird schon seit längerem das Prinzip diskutiert, die katalytisch beschichteten Wärmeübergangsflächen eines Wandreaktors zu "verdoppeln", d.h. beidseitig eine endotherme bzw. eine exotherme, katalytische Reaktion durchzuführen. So wird in der EP 0 638 140 ein katalytisch zu behandelndes gasförmiges Fluid in gegenläufigen Fluidpfaden geführt, wobei benachbarte Fluidpfade in Teilbereichen mit Katalysator und nicht mit Katalysator ausgestattet sind, welche letztere von Katalysator freie Teilbereiche als Wärmetauscherflächen dienen. Friedle und Vesper, A. Counter-Current Heat-Exchange Reactor for High Temperature Partial Oxidation Reactions, Chem. Eng. Sci. 54 (1999), S. 1325 - 1332 untersuchen einen Reaktor für die

- 3 -

partielle Reaktion von Methan und integrieren die Vorheizung der Edukte mit Abgasen direkt in den Reaktor, um ein einheitliches Temperaturprofil und somit eine höhere Selektivität zu erreichen. Allerdings benutzen sie ein einfaches, unbeschichtetes, koaxiales Doppelrohr für den Wärmeaustausch. Eine Kopplung  
5 zwischen endothermer und exothermer Reaktionen wird somit nicht durchgeführt.

Im Artikel von J. Frauhammer et al., der monolithische Gegenstromreaktor, Chemie Ingenieur Technik (69), 1997, S. 1307 -  
10 1308 wird ein Wabenkörper untersucht, dessen Kanäle abwechselnd genutzt werden und ein "endothermer" Kanal von vier "exothermen" umgeben ist und umgekehrt. Als Modellreaktion werden Methandampfreformierung und Methanverbrennung gewählt. Es werden sehr hohe Wärmedurchgangskoeffizienten erreicht. An ähnlichen  
15 Konzepten arbeitet auch D. Agar - D. Agar et al., Intensivierung des Wärmetransports in minilithischen Reaktor-Wärmetauschern, Homepage des Lehrstuhls TCB der Universität Dortmund, 1998. Diese Autoren benutzen ebenfalls Methan-Verbrennung und Dampf-Reformierung als Reaktionen, verwenden  
20 aber Platten mit eingefrästen Kanälen als Reaktor, wobei die einzelnen Platten durch "solid-state diffusion bonding" miteinander verbunden werden. Die Kanäle werden katalytisch beschichtet und die beiden Reaktionen in abwechselnden Schichten des Wärmetauschers durchgeführt.

25 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine weitere Variante einer Reaktionsführung von katalytischen Reaktionen vorzuschlagen, bei welcher die thermische Kontrolle weiter optimiert werden kann. Im speziellen besteht die Aufgabe in der thermischen Koppelung einer endothermen mit einer exothermen Reaktion, wobei die Reaktionsführung und die Auslegung des  
30 dafür verwendeten Reaktors möglichst einfach sein soll und ein möglichst effizienter Wärmetausch zwischen den beiden Reaktionen ermöglicht wird.

Erfindungsgemäss werden die gestellten Aufgaben mittels eines Verfahrens gemäss dem Wortlaut nach Anspruch 1 gelöst.

Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Durchführung mindestens einer exothermen und mindestens einer endothermen Reaktion in  
5 ein und demselben Reaktorgehäuse, wobei die exotherme und die endotherme Reaktion im selben Fluidstrom wenigstens teilweise örtlich getrennt erfolgt. Für die Durchführung des erfindungs-  
gemässen Verfahrens wird ein Reaktor vorgeschlagen, bei welchem das Fluid an einer beidseitig katalytisch beschichteten Platte  
10 vorbeiströmt und daran teilweise umgesetzt wird. Am entgegengesetzten Ende der Platte wird das Fluid umgelenkt, um dann auf der Rückseite der Platte weiter umgesetzt zu werden. Wenn das Vorzeichen der Summe der Wärmetönungen der auf der Vorderseite  
in einem bestimmten Plattenabschnitt ablaufenden Reaktionen dem  
15 Vorzeichen der Summe der Wärmetönungen der auf dem zugehörigen Plattenabschnitt der Rückseite ablaufenden Reaktionen entgegengesetzt ist, wird durch den Wärmefluss in der Platte ein Tempera-  
turausgleich zwischen den beiden Plattenseiten und damit zwischen den Fluiden erzielt. So kann beispielsweise eine exother-  
20 me Reaktion auf der Vorderseite der Platte mit einer endothermen Reaktion auf der Rückseite der Platte gekoppelt werden. Damit verringert sich die durch die exotherme Reaktion auftretende Temperaturspitze.

Ein Merkmal der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass einer-  
25 seits sowohl mindestens eine exotherme wie auch mindestens eine endotherme Reaktion in ein und demselben Fluidstrom erfolgt und in ein und demselben Reaktor, bzw. die Reaktionen werden in ein und demselben Reaktionsraum durchgeführt.

Die Begünstigung sowohl der exothermen wie auch der endothermen  
30 Reaktion kann durch unterschiedliche Wahl der Katalysatoren erfolgen oder aber indem ein an der einen Reaktion teilnehmender Reaktionspartner, dessen Reaktion kinetisch begünstigt ist, wenigstens nahezu vollständig aufgebraucht wird, worauf infolge

- 5 -

Fehlens dieses Reaktionspartners die andere, eine entgegengesetzte Wärmetönung aufweisende kinetisch weniger begünstigte Reaktion, gefördert wird und zur Umsetzung weiterer Reaktionspartner führt.

5 Der für die erfindungsgemässe Reaktion geeignete Reaktortyp weist folgende Eigenschaften auf:

- a) Er besteht aus einer oder mehreren parallel liegenden glatten, gefalteten, gewellten oder beliebig strukturierten Metallplatten bzw. Kombinationen davon, welche beid-
- 10 seitig jeweils ganz oder teilweise mit
- i) einer keramischen oder metallischen katalytischen aktiven Schicht, oder
- ii) einer keramischen oder metallischen Trägerschicht, auf die die katalytisch aktive Komponente aufgebracht
- 15 ist, oder
- iii) einer Kombination aus mehreren verschiedenen Schichten nach a) oder b) beschichtet ist.
- b) Zufuhr und Austritt des Reaktandenstroms sind so angeordnet, dass die Strömungsrichtung des Fluids an einem Ende
- 20 der Platte umgelenkt bzw. umgekehrt wird.

Die Erfindung wird nun anschliessend beispielsweise und unter Bezug auf die beigefügten Figuren näher erläutert.

Dabei zeigen:

Fig. 1 in Perspektive und schematischer Darstellung, einen

25 erfindungsgemäss definierten katalytischen Plattenreaktor,

- 6 -

Fig. 2 in Perspektive und schematischer Darstellung, einen Teil eines weiteren erfindungsgemäss definierten katalytischen Plattenreaktors,

Fig. 2a den Schnitt entlang der Linie I-I aus Fig. 2,

5 Fig. 3 wiederum in Perspektive und schematischer Darstellung, auszugsweise einen weiteren erfindungsgemäss definierten katalytischen Plattenreaktor,

Fig. 4a

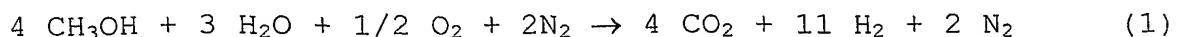
10 und 4b schematisch dargestellt, den Gasfluss durch die verschiedenen vorab angeführten Plattenreaktoren,

Fig. 5 im Schnitt, den Aufbau einer katalytisch beschichteten Platte für die autotherme Methanol-Reformierung,

Fig. 6 eine gewellte, beidseitig katalytisch beschichtete Platte, und

15 Fig. 7 anhand eines Temperaturprofildiamgramms gemessene Temperaturen in einem erfindungsgemässen Plattenreaktor sowie gemessen in einem herkömmlichen Rohrreaktor.

20 Die Veranschaulichung des vorliegenden, erfindungsgemässen Verfahrens erfolgt am Beispiel der autothermen Wasserstoffgewinnung aus Methanol, welche vereinfacht mit folgender Formel beschrieben wird:



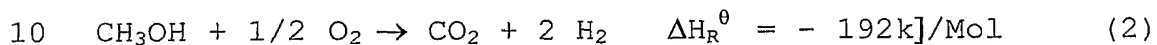
25 Der für die Erfindung geeignete Reaktor ist in Figur 1 schematisch und in Perspektive dargestellt, wobei sich der Reaktor besonders gut für die Gewinnung von Wasserstoff in mobilen Reaktorsystemen, beispielsweise für die Versorgung von Brennstoffzellen eignet, so dass die Vorteile am Beispiel der autothermen Methanol-Reformierung bestens erläutert werden können.



- 7 -

In einem Reaktorgehäuse 1 sind mehrere katalytisch beschichtete Platten 3 angeordnet, an welchen entlang beider Seiten die katalytisch begünstigten exothermen und endothermen Reaktionen erfolgen.

- 5 Durch einen Einlass strömen die Reaktionsgase 5 in einen ersten Reaktorraum 7, in welchem beispielsweise die exotherme Reaktion erfolgen kann. Bezogen auf das vorab erwähnte Beispiel kann Reaktion 1 nach folgendem Schema ablaufen:



- Am Ende des Reaktorraumes 7 wird der Fluidstrom 9 um das Ende der Platte 3 umgelenkt und in den Reaktorraum 11 eingebracht, in welchem beispielsweise die endotherme Reaktion abläuft. Wiederum bezogen auf das vorab beschriebene Beispiel kann es sich bei dieser Reaktion beispielsweise um die folgende handeln:
- 15



- 20 Durch einen Auslass 13 schlussendlich tritt der Fluidstrom, enthaltend die Edukte, aus dem Reaktorgehäuse 1 aus.

Infolge der umgekehrten Vorzeichen der Wärmetönung von Reaktion gemäss Formel (2) und Reaktion gemäss Formel (3) erfolgt durch die katalytisch beschichtete Platte 3 hindurch ein Wärmefluss, schematisch dargestellt durch Pfeile 15.

25

Unter Bezug auf Figur 5, in welcher im Schnitt der Aufbau einer katalytisch beschichteten Platte dargestellt ist, soll das Arbeitsprinzip des Reaktors näher erläutert werden.

- 8 -

Das Arbeitsprinzip beruht auf der Notwendigkeit, bei Kopplung von exothermen und endothermen Reaktionen die Wärme im Reaktor möglichst gut umzuverteilen, da die beiden Reaktionen meist nicht an der gleichen Stelle ablaufen. Rein konvektiver Transport kommt wegen der geringen Wärmekapazität des gasförmigen Reaktionsgemisches oft nicht in Betracht, daher kann die Wärmeübertragung im wesentlichen nur durch Leitung erfolgen.

Optimal wird der Wärmetransport, wenn zusätzlich der limitierende Wärmeübergang von Gas auf Feststoff und umgekehrt vermieden werden kann. Dies ist möglich, indem eine beidseitig mit einem Katalysator 6 beschichtete Metallplatte 4 verwendet wird, da so die Wärme der exothermen Reaktion vom Katalysator direkt durch die Platte zur anderen Seite geleitet wird, an der die endotherme Reaktion stattfindet. Wie in Figur 1 zu sehen, strömt der Feed auf der Downstream-Seite der Platte entlang, wobei die exotherme Reaktion 1 bis zum kompletten Erreichen einer limitierenden Eduktkonzentration (z.B. vollständiger Sauerstoffverbrauch beim autothermen Reformieren von Methanol) abläuft; die entstehende Wärme wird dann für die endotherme Reaktion des umgelenkten Fluids (z.B. Dampfreformierung von Methanol) verwendet.

Da auf beiden Seiten die (recht kleinen) Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  wegfallen, erreicht man sehr hohe effektive Wärmedurchgangskoeffizienten  $k$ , die sich prinzipiell nicht mehr steigern lassen:

$$k = \left( \sum \frac{1}{\alpha_i} + \sum \frac{s_i}{\lambda_i} \right)^{-1}$$

$s_i$ : Schichtdicke  
 $\lambda_i$ : Wärmeleitfähigkeit

- 9 -

Eine Platte aus beispielsweise 0,5 mm Stahl mit jeweils einer 0,1 mm starken Schicht Metalloxid als Katalysatorträger hat konservativ geschätzt einen k-Wert von etwa 1600 W/m<sup>2</sup>K; der k-Wert für einen üblichen Festbettreaktor beträgt hingegen nur  
5 100 bis 200 W/m<sup>2</sup>K, wie beschrieben im Artikel von P. Mizsey, E. Newson, Conclusion of Reactor Modelling for the Dehydrogenation System with Membranes in Pilot Plant Size, PSI Internal Report TM-51-98-09. Deshalb wird erwartet, dass sich das Temperaturprofil ausgeglichener gestalten lässt.

10 Bei der für die Erläuterung der katalytisch beschichteten Platte 3 verwendeten Reaktion für die Herstellung von Wasserstoff handelt es sich selbstverständlich nur um ein Beispiel, welches speziell gut geeignet ist. Auch ist es kein Erfordernis, dass die Platte aus einem Stahlblech zu fertigen ist. Selbstver-  
15 ständlich können dafür auch andere geeignete Materialien verwendet werden, welche einen guten Wärmedurchgang erlauben. Wiederum ist es kein Erfordernis, dass die Platte beidseitig mit ein und demselben Katalysator zu beschichten ist, so ist es beispielsweise auch möglich, einen für die Durchführung der  
20 exothermen Reaktion verantwortlichen Katalysator zu verwenden und auf der gegenüberliegenden Seite einen anderen Katalysator, welcher verantwortlich ist für die Begünstigung endothermer Reaktion. Wiederum ist es möglich, anstelle einer geraden Platte eine gewellte, beidseitig katalytisch beschichtete Platte zu  
25 verwenden, wie beispielsweise unter Bezug auf Figur 6 schematisch dargestellt.

Es ist weiter auch nicht ein Erfordernis, dass, wie in Fig. 1 dargestellt, die mit dem Katalysator beschichteten Platten 3 als parallele, ebene Platten nebeneinander anzuordnen sind,  
30 sondern die Platten können auch z.B. als konzentrisch zueinander angeordnete Rohre ausgebildet sein, als seitlich zueinander verschobene Platten, schräg zueinander verlaufende Platten, usw. Schlussendlich ist es eine Frage der Reaktoroptimierung,

- 10 -

wie die einzelnen, mit dem Katalysator beschichteten Platten innerhalb des Reaktors anzuordnen sind. Auch ist es durchaus möglich, dass beispielsweise die exotherme Reaktion 1 bereits vor Erreichen des Umlenkpades 9 wenigstens weitgehend erschöpft ist und bereits im Fluidstrom vor Erreichen dieses Umlenkpades 9 die endotherme Reaktion 2 einsetzt. Dies spielt an sich keine Rolle, da aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit der katalytisch beschichteten Platte 3 selbstverständlich auch ein Wärmefluss in der Plattenebene selbst möglich ist und nicht nur senkrecht zur Ebene der Platte.

Wie insbesondere in Fig. 6 dargestellt, können die mit dem Katalysator beschichteten Platten beispielsweise gewellt ausgebildet sein, oder aber auch gerippt, gefaltet oder mit beliebigen Prägungen versehen. Generell können die mit dem Katalysator beschichteten Platten strukturiert bzw. mit beliebigen Prägungen versehen ausgebildet sein.

Der erfindungsgemäss vorgeschlagene Reaktor bzw. das in diesem Reaktor durchgeführte Verfahren ist beispielsweise auch geeignet generell für die Umsetzung bzw. den Abbau von Kohlenwasserstoff-Verbindungen, wobei sowohl beidseits der Platte mit ein und demselben Katalysator gearbeitet werden kann, wie auch mit unterschiedlichen Katalysatoren. Verallgemeinert ist das erfinderische Prinzip geeignet für die katalytische Nachverbrennung von nichtreagierten Produkten endothermer Reaktionen. Weitere mögliche Anwendungen umfassen autotherme Reaktionen, wie die Herstellung von Synthesegas durch autotherme Reformierung von Kohlenwasserstoffen oder oxidative Dehydrierungen.

Weiter ist zu ergänzen, dass es sich beim Fluid sowohl um Gase bzw. Gasgemische handeln kann, wie auch um Flüssigkeiten bzw. Flüssigkeitsgemische. Wiederum weiter ist zu betonen, dass entsprechend dem erfinderischen Prinzip nicht nur je eine exotherme und eine endotherme Reaktion ablaufen haben, sondern dass verallgemeinert dieses Prinzip geeignet ist für mehrstufige Re-

- 11 -

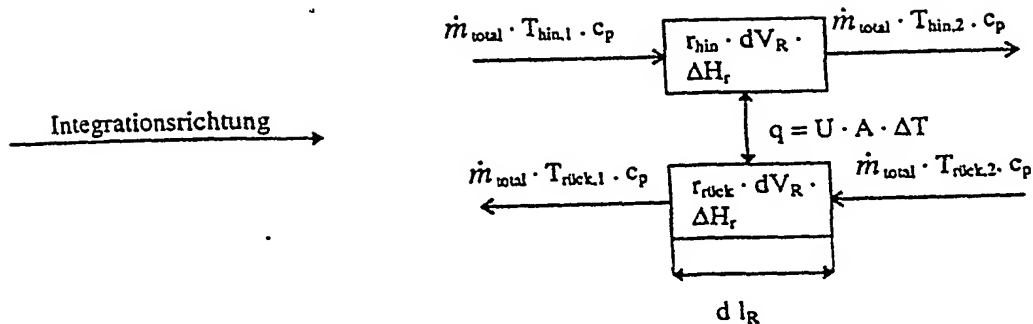
aktionen, bei welchen mindestens eine exotherme und mindestens eine endotherme Reaktionsstufe vorhanden ist.

Ein wichtiger Vorteil des erfindungsgemäss vorgeschlagenen Reaktors liegt in der Möglichkeit zum problemlosen Scale-Up. Da  
5 sich das Fluid bei Verwendung von beispielsweise gewellten Platten, die ebenfalls schräg gegeneinander ausgerichtet sein können, gleichmässig über die gesamte Plattenbreite verteilt, ist die Länge der Bleche bis zur Fluidumlenkung der einzige geometrische Parameter der Reaktionsauslegung. Ein Scale-Up wird  
10 also durch ein einfaches Verbreiten der Platten oder durch Plattenschaltung von Plattenpaketen möglich, ohne die Wärmeübertragungsverhältnisse zu ändern. Erwähnenswert ist noch die gegenüber einem Festbett geringere thermische Trägheit des Systems, die Vorteile für das Starten eines solchen Reaktors bietet.  
15

Für die Veranschaulichung des erfindungsgemäss vorgeschlagenen Verfahrens bzw. des dafür geeigneten Reaktors wurde eine Simulation am Beispiel der autothermen Wasserstoffgewinnung aus Methanol gemäss Reaktionsschema (1) durchgeführt.

20 Zugrunde lag ein pseudohomogenes Propfenströmungsmodell. Pseudohomogen bedeutet, dass es keine Temperaturgradienten zwischen Gas und Katalysatoroberfläche gibt. Der durch diese Annahme verursachte Fehler ist sehr klein, wenn, wie in diesem Fall, der Energiebetrag der Gasstromerwärmung viel kleiner ist als  
25 der durch die chemischen Reaktionen freigesetzte oder verbrauchte Energiebetrag. Propfenströmung bedeutet, dass es keine Rückvermischung des Fluids und keine axiale Wärmeleitung im Katalysatorbett bzw. in der Platte gibt.

- 12 -



10 **Abb. 1.1:** Bilanzierungsschema für ein pseudohomogenes Modell erster Ordnung (plug-flow):  $\dot{m}_{total}$  = Gesamtmassenfluss,  $T$  = Temperatur,  $c_p$  = Wärmekapazitäten,  $r$  = Reaktionsgeschwindigkeit,  $dV_R/d l_R$  = differentielles Reaktorvolumen /-länge,  $U$  = globaler Wärmedurchgangskoeffizient,  $A$  = Austauschfläche,  $\Delta H_r$  = Reaktionsenthalpie.

Zur Simulation des hier vorgestellten Reaktortyps wurde für die gesamte Länge ein Wärmedurchgangskoeffizient von  $1000 \text{ W/m}^2 \text{ K}$  genommen. Dieser Wert ist geringer als der theoretisch mögliche, um eventuelle Uebergangseffekte zwischen Metallplatte und Katalysatorschicht zu berücksichtigen. Für den Vergleichsfall wurde ein Wert von  $133 \text{ W/m}^2 \text{ K}$  angenommen, was einem typischen Wert für ein Festbett entspricht, wie beschrieben im Artikel von P. Mizsey, E. Newson, Conclusion of Reactor Modelling for the Dehydrogenation System with Membranes in Pilot Plant Size, PSI Internal Report TM-51-98-09.

	Neuer Reaktortyp	Festbettreaktor
Wärmedurchgangskoeffizient	$1000 \text{ W/m}^2 \text{ K}$	$133 \text{ W/m}^2 \text{ K}$
Hot-Spot	$250 \text{ K}$	$350 \text{ K}$
Wasserstoffproduktion	$3,56 \text{ l/h}$	$3,39 \text{ l/h}$

30 Betrachtet man die Ergebnisse, so fällt sofort der grosse Temperaturgradient zwischen beiden Seiten in der "Festbett"-

- 13 -

Simulation auf. Dies führt zu einem Hot-Spot von 350 K gegenüber 250 K für die "Platten"-Simulation.

Es konnte gezeigt werden, dass der grösste Teil des Umsatzes in einem kurzen Bereich direkt hinter dem Reaktoreingang geschieht. In diesem Bereich bis zur Umlenkung und zurück wird im Schnitt eine Wärmeflussdichte von 10 - 20 kW/m<sup>2</sup> erreicht. Der kleinere Hot-Spot in der "Platten"-Simulation hat Veränderungen in den Selektivitäten zur Folge; eine höhere Wasserstoffausbeute wird erreicht.

- 10 Die Überprüfung des Konzeptes erfolgte anhand einer weiteren Ausführungsvariante eines erfindungsgemässen Reaktors, wie dargestellt in den Fig. 2 und 2a.

Hierzu wurden zehn beidseitig mit insgesamt 600 mg Katalysator beschichtete Platten 23 parallel zueinander in ein Reaktorgehäuse eingesetzt. In Fig. 2 sind zur Vereinfachung lediglich drei beschichtete Platten 23 dargestellt. Hufeisenförmige Abstandhalter 25 zwischen den Platten 23 sowie eine Gaszufuhr resp. ein Produktausgang 21 durch Kapillaren ermöglichen eine gleichmässige Flussverteilung über alle Platten und Dichtigkeit gegenüber Kurzschlussflüssen. Mittels verschiebbarer Thermoelemente sowohl in Plattenmitte als auch in deren Randbereich konnten die Temperaturprofile in Flussrichtung sowohl im ersten Reaktorraum 27 (Plattenseite vor der Umkehrung 9) als auch im zweiten Reaktorraum 41 (Plattenseite nach der Umkehrung 9) gemessen werden. Als Beispielreaktion wurde wiederum die autotherme Reformierung von Methanol gemäss Reaktionsschema 1 angewandt. Die zugegebene Luftmenge war jedoch sogar 1.6 bis 2 mal grösser als für den autothermen Fall nötig, da alle Reaktionsgase unterkühlt zugegeben wurden.

- 30 Wie in Abb. 7 im Profil 52 dargestellt zu sehen ist, konnte im Plattenreaktor gemäss Fig. 2 trotz vollständigen Luftumsatzes ein deutlich flacheres Temperaturprofil 51 gemessen werden als

- 14 -

in einem Rohrreaktor im Profil 52 dargestellt, in dem die autotherme Methanolreformierung bei gleicher Katalysatorbelastung mit stöchiometrischer Luftzugabe an 500 mg Katalysator ablief.

Der Aufbau eines heterogen-katalytischen Reaktors erfolgt günstigerweise so, dass der Katalysator gewechselt werden kann, ohne dass wesentliche druckfeste Teile zu ersetzen sind. Daher wird für den hier beschriebenen Plattenreaktor angestrebt, die Platten als auswechselbaren Einsatz in ein druckfestes Gehäuse einzubauen, wobei dieses Gehäuse idealerweise auch die Verteilung des Fluids zu den Zuleitungen und die Ableitungen des Produkts enthalten sollte. Der auswechselbare Einsatz kann nun beispielsweise durch Verbinden mehrerer katalytischer Platten über Abstandshalter erfolgen, die, wie in Fig. 2 und 2a dargestellt, beispielsweise hufeisenförmig ausgeführt sein können und Teile der Zu- und Ableitungen des Fluids enthalten können.

Eine weitere mögliche Bauausführung ist in Fig. 3 dargestellt und besteht in der Nutzung parallel zur Strömungsrichtung ziehharmonikaförmig gefalteter Platten 33, wie in Fig. 3 gezeigt. Eine ähnliche Bauform wird in EP 0 885 653 A3 beschrieben, jedoch für zwei verschiedene Fluidströme und unter Nutzung von Abstandshaltern zwischen den Blechen, die keinen rückseitigen Kontakt zum entgegengesetzten Fluidstrom haben und damit keinen direkten Wärmetausch zwischen den beiden Reaktionszonen ermöglichen. Durch die Ziehharmonikafaltung können die Zu- und Ableitungen 35 und 43 jeweils auf getrennten Seiten des Reaktor-gehäuses untergebracht werden, die Anzahl der benötigten Dichtflächen verringert sich ebenfalls.

Eine weitere Verringerung der Dichtflächenanzahl kann dadurch erreicht werden, dass für die Umleitung 39 des Fluids anstatt eines Plattenendes beide Plattenenden verwendet werden. Die Zu- und Abfuhr 35 und 43 des Fluids muss dabei vorzugsweise in der Mitte der Plattenlänge in Strömungsrichtung erfolgen.



- 15 -

In den Fig. 4a und 4b ist anhand von Prinzipskizzen schematisch der Gasfluss dargestellt, wie er in den verschiedenen in den Fig. 1 bis 3 dargestellten Reaktoren erfolgt. Dabei bezieht sich Fig. 4a auf den Gasfluss beispielsweise durch einen Reaktor gemäss Fig. 1, wo lediglich eine Umlenkung 9 an einem Plattenende erfolgt.

Demgegenüber erfolgt die Umlenkung 39 des Gasflusses in Fig. 4b an beiden Plattenenden, entsprechend einem Plattenreaktor wie dargestellt in Fig. 3.

Die beschriebenen Reaktoren eignen sich, wie bereits oben erwähnt, für die Gewinnung von Wasserstoff in mobilen Reaktorsystemen, beispielsweise für die Versorgung von Brennstoffzellen, so dass die Vorteile am Beispiel der autothermen Methanolreformierung erläutert werden. Die bisher bekannten Reaktorkonzepte für die on-board-Wasserstoffgewinnung sind entweder klassische Festbettreaktoren, wie beschrieben im Artikel von Jenkins, W., Shut, E (1989) Platinum Metals Reviews 33 (3), 118, Wärmetauscherreaktoren mit externer Beheizung, wie beschrieben von Kohnke, H. J., Entwicklung eines Methanolreformers basierend auf einem Plattenkonzept, Diss. Universität Gesamthochschule Kassel, 1995, oder monolithische Strukturen ohne Wärmeverteilungsmöglichkeit, wie beschrieben von Ahmed, S., R. Kumar, et al. (1994). Development of a Catalytic Partial Oxidation Reformer for Methanol Used in Fuel Cell Propulsion Systems, 1994 Fuel Cell Seminar, San Diego, California. Die Anforderungen an einen mobilen Methanolreformer unterscheiden sich jedoch in Teilgebieten stark von denen an einen stationären chemischen Prozess und sind oft durch die betriebsbedingte Gewichts- und Volumenlimitierung begründet.

Eine der wichtigsten Anforderungen besteht in einer möglichst optimalen Nutzung der Prozesswärme. Dies bedeutet, dass autotherme Prozesse gegenüber exothermen und endothermen Prozessen bevorzugt zum Einsatz kommen sollten. Das autotherme Reformie-

- 16 -

ren von Methanol als Kombination einer exothermen Oxidation mit dem endothermen Steam-Reforming bietet dabei die Möglichkeit, durch Variation der Feedzusammensetzung auch beim Durchfahren von Transienten immer genügend Prozesswärme zur Verfügung zu  
5 haben.

Da die beiden genannten Reaktionen am gleichen Katalysator, jedoch mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ablaufen, eignet sich das beschriebene Konzept dazu, die entstehende Wärme im Reaktor besser umzuverteilen. Dies wurde in der oben beschriebenen Simulation und im oben beschriebenen Experiment bewiesen.  
10 Dabei zeigte sich, dass sich die beiden Reaktionsabschnitte selbständig aneinander anpassen, der Reaktor regelt sich also innerhalb einer gewissen Plattenlänge selbst. Die geringe thermische Trägheit des Systems verspricht weiterhin kurze Aufwärmzeiten, die z.B. in einem von aussen geheizten endothermen Prozess im Festbett nicht erreicht werden können.  
15

Ein entscheidender Vorteil der Konstruktion gegenüber Festbettreaktoren ist die erwartete problemlose Massstabsvergrösserung. Diese würde durch eine einfache Verbreiterung oder eine Erhöhung der Anzahl der Platten realisiert. Eine Veränderung des thermischen Verhaltens ist dabei nicht zu erwarten, da sich das Verhältnis aus Katalysatormasse und Wärmeaustauschfläche nicht verändert.  
20

Der durch die geringere Temperaturspitze in der Modellierung verursachte Anstieg von Selektivität und Ausbeute ist gerade bei einer mobilen Anwendung, die ohne umfangreiche Nebenaggregate optimale Ergebnisse bei once-through-operation erreichen muss, besonders wichtig. Weitere Vorteile gegenüber einem klassischen Festbett sind der geringe Druckabfall sowie die hohe mechanische Stabilität. Letzteres bedeutet, dass bei den in mobilen Anwendungen zu erwartenden Vibrationen der für Katalysatorpellets typische Abrieb und die daraus resultierenden Folgeprobleme nicht auftreten. Des weiteren wäre eine Erneuerung des  
25  
30

- 17 -

deaktivierten Katalysators durch den Austausch des Plattenpakets im wiederverwendbaren Reaktorgehäuse relativ einfach möglich.

Die unter Bezug auf die Figuren sowie die Simulation und das Experiment verwendete, autotherme Herstellung von Wasserstoff bzw. die Methanolreformierung ist selbstverständlich nur ein Beispiel zur besseren Erläuterung des erfindungsgemässen Verfahrens. Dasselbe gilt für die unter Bezug auf die Figuren 1 - 7 dargestellten Reaktortypen, welche wiederum nur Beispiele darstellen. Sowohl in bezug auf mögliche Reaktionen wie auch in bezug auf Reaktortyp, verwendete Katalysatoren, Materialwahl der Platten, usw. muss betont werden, dass diese auf beliebige Art und Weise abgeändert, modifiziert oder durch weitere Elemente ergänzt werden können. Wesentlich für die Erfindung ist, dass für die Durchführung des erfindungsgemäss vorgeschlagenen Verfahrens in ein und demselben Fluidstrom sowohl mindestens eine exotherme als auch eine endotherme Reaktion durchgeführt wird, wobei die Reaktion weitgehendst an entgegengesetzten Seiten einer plattenartigen Wandung erfolgt, welche mindestens in Teilbereichen, beispielsweise streifenförmig oder punktförmig mit einem Katalysator beschichtet ist. Wie bereits oben erwähnt, ist es auch möglich, dass die exotherme Reaktion vor Erreichen der Umlenkung auf die entgegengesetzte Seite im Fluidstrom wenigstens weitgehend erschöpft ist und bereits die endotherme Reaktion auf derselben Seite der plattenartigen Wandung einsetzen kann, auf welcher die exotherme Reaktion abläuft. In diesem Falle erfolgt im Endbereich der plattenartigen Wandung, an welchem die Umlenkung des Fluidstromes stattfindet ein Wärmefluss in der Plattenebene statt, und zwar vom Bereich der exothermen Reaktion in den Endbereich, in welchem die endotherme Reaktion stattfindet. Analog ist es möglich, dass sich die exotherme Reaktion über den Umlenkbereich hinaus noch auf die entgegengesetzte Seite der plattenartigen Wandung erstrecken kann, bevor dann die endotherme Reaktion einsetzt. Grund-

- 18 -

sätzlich aber gilt, dass der Wärmeübergang durch die Platte hindurch von derjenigen Seite erfolgt, an welcher die exotherme Reaktion erfolgt auf diejenige Seite, an welcher die endotherme Reaktion abläuft. Der Fluidstrom wird dabei an einem Ende der

5 Platte umgelenkt, um vom einen Reaktionsbereich in den anderen umgelenkt zu werden.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Durchführung mindestens einer exothermen und mindestens einer endothermen Reaktion in ein und demselben Reaktorgehäuse, dadurch gekennzeichnet, dass die exotherme und  
5 die endotherme Reaktion im selben Fluidstrom wenigstens partiell örtlich getrennt erfolgt, wobei der Fluidstrom entlang einer beidseitig wenigstens partiell katalytisch beschichteten, plattenartigen Wandung (3,23,33) geführt und daran wenigstens teilweise umgesetzt wird, indem das Fluid an mindestens einem  
10 Ende der Wandung umgelenkt und entlang der Rückseite der Wandung weiter umgesetzt wird, und wobei das Vorzeichen der Summe der Wärmetönungen der auf der Vorderseite ablaufenden Reaktionen dem Vorzeichen der Summe der Wärmetönungen der auf der Rückseite ablaufenden Reaktionen entgegengesetzt ist.
- 15 2. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Fluidstrom beidseits entlang mindestens einer plattenartigen Wandung (3, 23, 33) geführt wird, wobei auf der einen Seite mindestens eine endotherme Reaktion abläuft und auf der gegenüberliegenden Seite mindestens eine exotherme Reaktion,  
20 aktion, und wobei die Wandung aus einem wärmeleitenden Material besteht.
3. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Fluidstrom (9, 39) zwischen endothermer und exothermer Reaktionsführung oder umgekehrt zwischen  
25 exothermer und endothermer Reaktionsführung an mindestens einem Ende der mindestens einen plattenartigen Wandung (3, 23) umgelenkt wird, wobei gegebenenfalls in dieser Umlenkzone und/oder entlang der Wandung ein oder mehrere, weitere Reaktionspartner dem Fluidstrom zugeführt werden, welche im nachfolgenden Reaktionsabschnitt an der Reaktion teilnehmen.  
30
4. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass weitgehendst alle an der Reaktion

- 20 -

teilnehmenden Reaktionspartner im Fluidstrom (5, 35) in den Reaktor gelangen, wobei in einem ersten Abschnitt (7, 27) die kinetisch bevorzugte Reaktion abläuft, und nach wenigstens weitgehendster Umsetzung mindestens eines für diese Reaktion benötigten Reaktionspartners im Fluidstrom im nachfolgenden Reaktionsabschnitt (11, 41) die weitere Reaktion abläuft.

5. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Seiten der plattenartigen Wandung (3, 4, 23, 33) zwischen den beiden Fluidströmen, in welchen die exotherme oder die endotherme Reaktion stattfinden, weitgehendst vollständig mit dem jeweils für die entsprechende Reaktion verantwortlichen Katalysator beschichtet sind.

6. Reaktor für die Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch mindestens eine plattenartige Wandung (3, 23, 33), welche beidseits wenigstens in Teilbereichen mit einem oder mehreren Katalysatoren beschichtet ist, und welche aus einem Material mit einer guten Wärmedurchlässigkeit gefertigt ist.

7. Reaktor, insbesondere nach Anspruch 6, bestehend aus einem druckfesten Gehäuse sowie mindestens einem entnehmbaren Einsatz, wobei der entnehmbare Einsatz mindestens einen Teil der katalytisch beschichteten Platten (3, 23, 33) umfasst.

8. Reaktor, insbesondere nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Platten (3, 23) durch sogenannte Abstandhalter (spacer) (25), wie beispielsweise in Hufeisenform, voneinander getrennt sind.

9. Reaktor, insbesondere nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Zu- und Ableitungen für Fluidströme (21) durch den oder die Abstandhalter (25) hindurch verlaufend ausgebildet sind.

- 21 -

10. Reaktor, insbesondere nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Teil der Platten (33) ziehharmonikaförmig in Strömungsrichtung des Fluidstromes gefaltet ausgebildet sind.

5 11. Reaktor, insbesondere nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Zufuhr des Fluidstromes jeweils ca. in der Mitte der Plattenlänge in Strömungsrichtung abgeordnet ist und der Umlenkungsbereich des Fluidstromes an beiden Enden je einer Platte ausgebildet ist, und die Abfuhr  
10 des Fluidstromes wiederum ca. in der Mitte der Plattenlänge in Strömungsrichtung ausgebildet ist.

12. Reaktor, insbesondere nach einem der Ansprüche 6 - 11, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine plattenartige Wandung (3, 23, 33) aus einem Metall gefertigt ist.

15 13. Reaktor, insbesondere nach einem der Ansprüche 6 - 12, dadurch gekennzeichnet, dass die plattenartige Wandung (3, 23) beliebig strukturiert ist, wie beispielsweise gewellt und/oder gerippt und/oder gefaltet und/oder mit beliebigen Prägungen versehen ausgebildet ist.

20 14. Reaktor, insbesondere nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor mehrere, wenigstens nahezu parallel nebeneinander angeordnete plattenartige Wandungen (3, 23, 33) aufweist, wobei jeweils an einem Ende der plattenartigen Wandung ein Umlenkpfad vorgesehen ist, für das Um-  
25 lenken des Fluidstromes von der einen Seite der plattenartigen Wandung auf die Rückseite der plattenartigen Wandung.

15. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5 für die Methanolreformierung bzw. für die Erzeugung von Wasserstoff durch einerseits exotherme Oxidation auf weitgehendst der  
30 einen Seite der plattenartigen Wandung und durch Dampfreformierung von Methanol entlang weitgehendst der Rückseite der plattenartigen Wandung.

- 22 -

16. Verwendung des Reaktors nach einem der Ansprüche 6 bis 14 für die Wasserstoffgewinnung und/oder Synthesegasherstellung aus Methanol oder Kohlenwasserstoffen.

17. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
5 sowie des Reaktors nach einem der Ansprüche 6 bis 14 für die Gewinnung von Wasserstoff in mobilen Reaktorsystemen, wie für die Versorgung von Brennstoffzellen mit Wasserstoff.



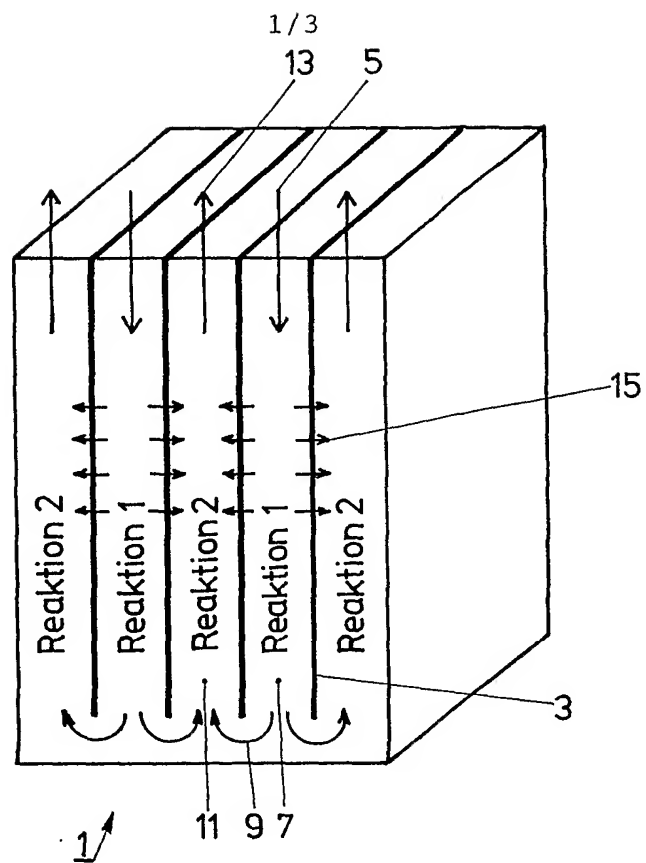


FIG.1

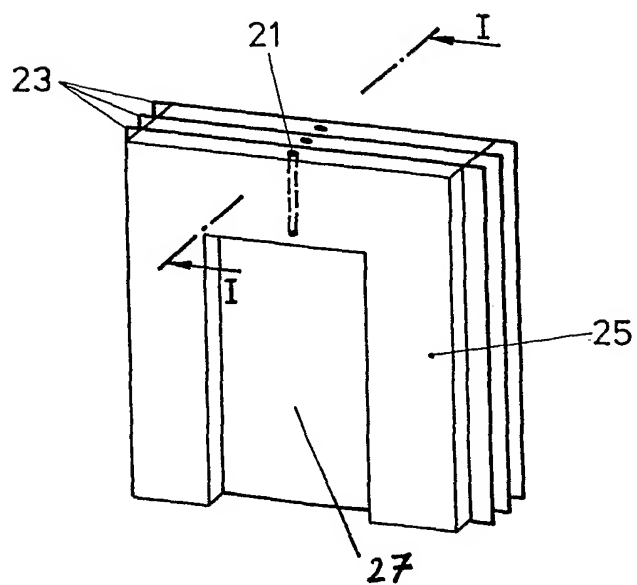


FIG.2

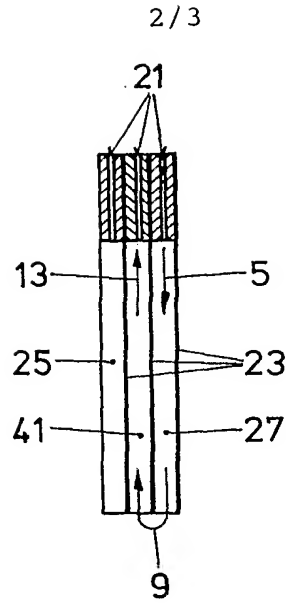


FIG. 2a

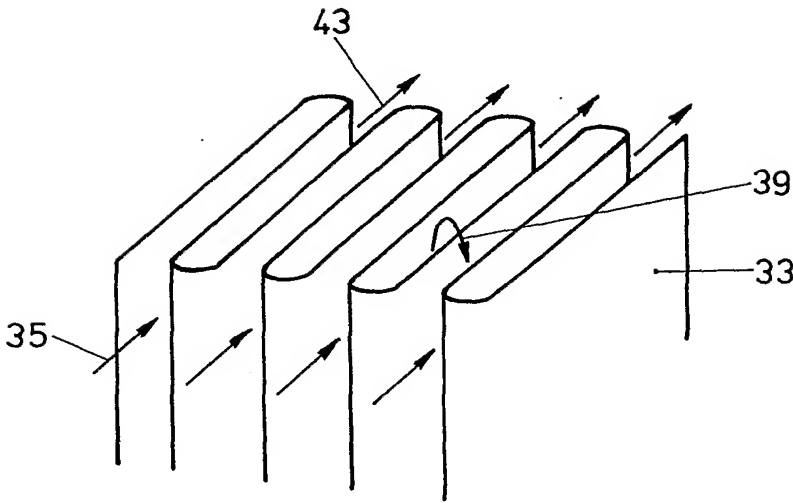


FIG. 3

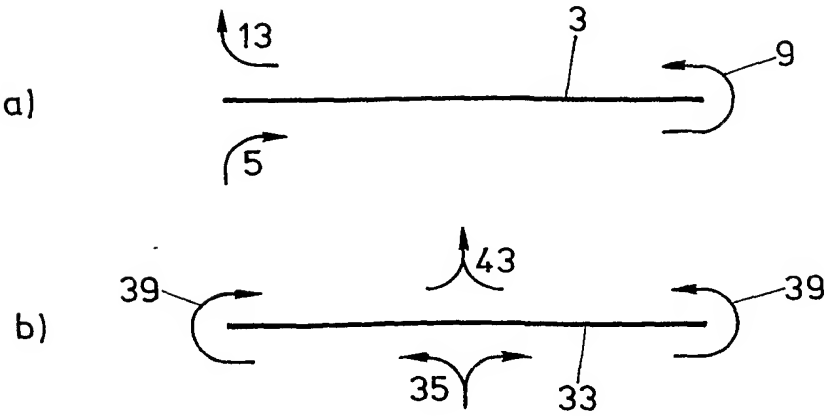


FIG. 4

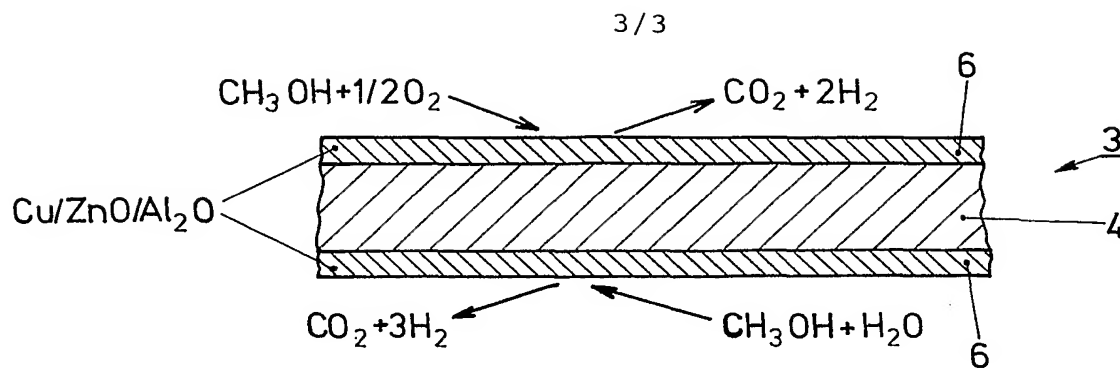


FIG.5

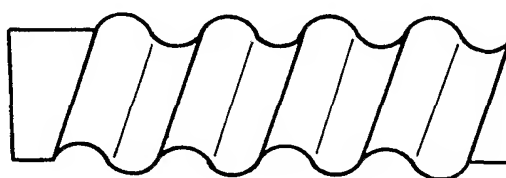


FIG.6

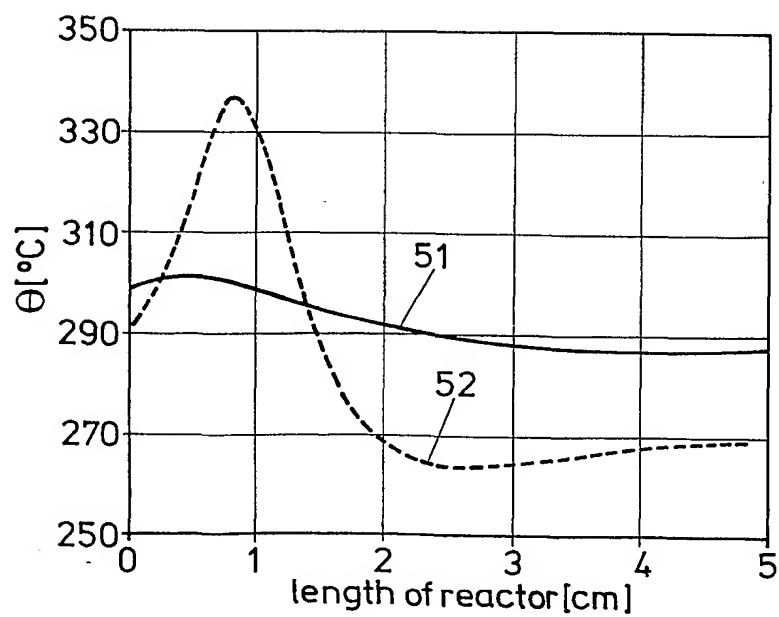


FIG.7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 01/00348

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J19/24 C01B3/32 C01B3/38 B01J12/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C01B H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 0 887 307 A (DBB FUEL CELL ENGINES GMBH) 30 December 1998 (1998-12-30) page 2, line 34 -page 3, line 18  page 3, line 40 - line 49 figures 1,2 ----	1-6,8, 12,14-17 7,10,11, 13
X	US 5 846 494 A (GAISER GERD) 8 December 1998 (1998-12-08) column 4, line 29 -column 5, line 14 column 5, line 53 -column 6, line 34 figures 2,3,7-11 ----	1-4,6, 8-14
Y	EP 0 885 653 A (EIGENBERGER GERHART ;FRIEDRICH GERHARD (DE); GAISER GERD (DE); OPF) 23 December 1998 (1998-12-23) cited in the application the whole document ----- -/-	7,10,11, 13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 August 2001

Date of mailing of the international search report

07/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassis, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/CH 01/00348

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 967 005 A (DBB FUEL CELL ENGINES GMBH) 29 December 1999 (1999-12-29) cited in the application column 4, line 53 -column 5, line 47 figures 1,2 column 6, line 8 - line 26 -----	1-6,12, 14-17
X	WO 99 53561 A (INT FUEL CELLS LLC) 21 October 1999 (1999-10-21) page 5, line 5 -page 6, line 23 figures 2-4 -----	1,2,4-6, 12,14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 information on patent family members

International Application No  
 PCT/CH 01/00348

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0887307 A	30-12-1998	DE 19727589 A DE 59800649 D US 6254848 B	07-01-1999 31-05-2001 03-07-2001
US 5846494 A	08-12-1998	DE 4214579 A US 6187273 B AT 134739 T CA 2134215 A CZ 9402641 A DE 59301741 D DK 638140 T WO 9322544 A EP 0638140 A ES 2084494 T GR 3019494 T JP 7506884 T US 5700434 A	04-11-1993 13-02-2001 15-03-1996 31-10-1993 15-02-1995 04-04-1996 22-07-1996 11-11-1993 15-02-1995 01-05-1996 31-07-1996 27-07-1995 23-12-1997
EP 0885653 A	23-12-1998	DE 19725378 A	17-12-1998
EP 0967005 A	29-12-1999	DE 19827879 C	13-04-2000
WO 9953561 A	21-10-1999	US 6117578 A AU 3493799 A CN 1297589 T EP 1086505 A	12-09-2000 01-11-1999 30-05-2001 28-03-2001

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 01/00348

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J19/24 C01B3/32 C01B3/38 B01J12/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C01B H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 887 307 A (DBB FUEL CELL ENGINES GMBH) 30. Dezember 1998 (1998-12-30)	1-6,8, 12,14-17
Y	Seite 2, Zeile 34 -Seite 3, Zeile 18  Seite 3, Zeile 40 - Zeile 49 Abbildungen 1,2	7,10,11, 13
X	US 5 846 494 A (GAISER GERD) 8. Dezember 1998 (1998-12-08) Spalte 4, Zeile 29 -Spalte 5, Zeile 14 Spalte 5, Zeile 53 -Spalte 6, Zeile 34 Abbildungen 2,3,7-11	1-4,6, 8-14
Y	EP 0 885 653 A (EIGENBERGER GERHART ;FRIEDRICH GERHARD (DE); GAISER GERD (DE); OPF) 23. Dezember 1998 (1998-12-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	7,10,11, 13
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. August 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/09/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vlassis, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktonzeichen

PCT/CH 01/00348

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 967 005 A (DBB FUEL CELL ENGINES GMBH) 29. Dezember 1999 (1999-12-29) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 53 -Spalte 5, Zeile 47 Abbildungen 1,2 Spalte 6, Zeile 8 - Zeile 26 -----	1-6,12, 14-17
X	WO 99 53561 A (INT FUEL CELLS LLC) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) Seite 5, Zeile 5 -Seite 6, Zeile 23 Abbildungen 2-4 -----	1,2,4-6, 12,14



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 01/00348

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0887307 A	30-12-1998	DE 19727589 A DE 59800649 D US 6254848 B	07-01-1999 31-05-2001 03-07-2001
US 5846494 A	08-12-1998	DE 4214579 A US 6187273 B AT 134739 T CA 2134215 A CZ 9402641 A DE 59301741 D DK 638140 T WO 9322544 A EP 0638140 A ES 2084494 T GR 3019494 T JP 7506884 T US 5700434 A	04-11-1993 13-02-2001 15-03-1996 31-10-1993 15-02-1995 04-04-1996 22-07-1996 11-11-1993 15-02-1995 01-05-1996 31-07-1996 27-07-1995 23-12-1997
EP 0885653 A	23-12-1998	DE 19725378 A	17-12-1998
EP 0967005 A	29-12-1999	DE 19827879 C	13-04-2000
WO 9953561 A	21-10-1999	US 6117578 A AU 3493799 A CN 1297589 T EP 1086505 A	12-09-2000 01-11-1999 30-05-2001 28-03-2001